

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-283844
(P2001-283844A)

(43)公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 1 7
4/02		4/02	D 5 H 0 2 9
4/64		4/64	A 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-90036(P2000-90036)

(22)出願日 平成12年3月29日(2000. 3. 29)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 高橋 康文

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100101823

弁理士 大前 要

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【課題】 負極活物質の充填密度を上げるべく極板をローラプレスによって圧延した場合であっても、バイサル面同士が滑るのを抑制することにより、黒鉛同士或いは黒鉛と芯体との密着性が低下するのを抑えて、電池の歩留りを向上させることができる非水電解質電池を提供することを目的としている。

【解決手段】 銅箔から成る負極芯体の表面に、黒鉛(Lc値は150Å以上、d(002)値は3.38Å以下)から成る負極活物質を主体とする負極活物質層が形成された負極と、リチウムを吸蔵、放出しうる正極活物質層を備えた正極と、非水電解質とを有する非水電解質電池において、上記黒鉛は、Cu-Kα線源を用いた粉末X線回折法による(002)面と(110)面とのピーク強度比(I(002)/I(110))が1000以下に規制されることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔から成る負極芯体の表面に、黒鉛（ L_c 値は 150\AA 以上、 $d_{(002)}$ 値は 3.38\AA 以下）から成る負極活物質を主体とする負極活物質層が形成された負極と、リチウムを吸蔵、放出しうる正極活物質層を備えた正極と、非水電解質とを有する非水電解質電池において、

上記黒鉛は、 $Cu-K\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による（002）面と（110）面とのピーク強度比（ $I_{(002)} / I_{(110)}$ ）が1000以下に規制されることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記銅箔から成る負極芯体の厚みが、 $5\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下に規制される、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記負極板における負極活物質の充填密度が、 $1.5g/cc$ 以上 $1.8g/cc$ 以下に規制される、請求項1又は2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記負極活物質は、ジェットミルにて高圧ガスを噴出させることにより球状化する、請求項1、2又は3記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅箔から成る負極芯体の表面に、黒鉛から成る負極活物質を主体とする負極活物質層が形成された負極と、リチウムを吸蔵、放出しうる正極活物質層を備えた正極と、非水電解質とを有する非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、 $LiCoO_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物等を正極活物質とする一方、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金、酸化物又は黒鉛、コークス等の炭素材料を負極活物質とする非水電解質電池が、高容量化が可能な電池として注目されている。

【0003】上記負極活物質のうちリチウム又はリチウムを主体とする材料を用いた場合には、充放電により樹枝状のリチウムが析出（デンドライトが発生）し、電池内で短絡するおそれがあるのに対して、炭素材料を負極材料として用いると、このような欠点を解消することができるという利点がある。その中でも、黒鉛を用いた場合には、放電容量が増大し、且つ、初期の充放電効率が向上すると共に、電位の平坦性が確保されるという利点がある。

【0004】ここで、上記黒鉛を用いて負極を作製する場合には、先ず、黒鉛と結着剤等を混合してスラリーを調製した後、このスラリーを銅箔から成る負極芯体に塗着し、更に、これを乾燥する。最後に、負極活物質の充填密度を上げるべく、上記のようにして作製した極板を、ローラープレスによって圧延するというものである。

【0005】しかしながら、従来の黒鉛はリン片状（ $Cu-K\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による（002）面とこの（002）面と垂直な（110）面とのピーク強度比（ $I_{(002)} / I_{(110)}$ ）が1000より大きい黒鉛）で、配向度が高いため、極板の面方向と平行にベイスル面が配向される割合が高くなる。この結果、極板をローラープレスによって圧延する際、ベイスル面同士が滑って、黒鉛同士或いは黒鉛と芯体との密着性が低下し、電池の歩留りが低くなるという課題を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の課題を考慮したものであって、負極活物質の充填密度を上げるべく極板をローラープレスによって圧延した場合であっても、ベイスル面同士が滑るのを抑制することにより、黒鉛同士或いは黒鉛と芯体との密着性が低下するのを抑えて、電池の歩留りを向上させることができる非水電解質電池を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、銅箔から成る負極芯体の表面に、黒鉛（ L_c 値は 150\AA 以上、 $d_{(002)}$ 値は 3.38\AA 以下）から成る負極活物質を主体とする負極活物質層が形成された負極と、リチウムを吸蔵、放出しうる正極活物質層を備えた正極と、非水電解質とを有する非水電解質電池であって、上記黒鉛が、 $Cu-K\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による（002）面と（110）面とのピーク強度比（ $I_{(002)} / I_{(110)}$ ）が1000以下に規制されることを特徴とする。

【0008】上記の如く、黒鉛が、 $Cu-K\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による（002）面とこの（002）面と垂直な（110）面とのピーク強度比（ $I_{(002)} / I_{(110)}$ ）が1000以下に規制されていれば、球状の黒鉛となる。したがって、負極活物質の充填密度を上げるべく極板をローラープレスによって圧延した場合であっても、ベイスル面同士が滑るのを抑制することができるので、負極活物質の密着性が低下するのを抑えることができる。この結果、電池の歩留りを飛躍的に向上させることが可能となる。

【0009】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、前記銅箔から成る負極芯体の厚みが、 $5\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下に規制されることを特徴とする。

【0010】このように、銅箔から成る負極芯体の厚みを規制するのは、負極芯体の厚みが $5\mu m$ 未満であれば負極芯体が破断する場合がある一方、負極芯体の厚みが $10\mu m$ を超えると、負極活物質の充填密度を著しく上げる必要があるため、負荷特性が低下し、しかも負極における密着強度も低下するからである。

【0011】また、請求項3記載の発明は、請求項1又

は2記載の発明において、前記負極板における負極活物質の充填密度が、 1.5 g/cc 以上 1.8 g/cc 以下に規制されることを特徴とする。

【0012】このように、負極活物質の充填密度を規制するのは、負極活物質の充填密度が 1.5 g/cc 未満になると、単位体積当たりの負極容量が低下する一方、負極活物質の充填密度が 1.8 g/cc を超えると、負荷特性が低下すると共に負極における密着強度が低下するからである。

【0013】また、請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載の発明において、前記負極活物質は、ジェットミルにて高圧ガスを噴出させることにより球状化することを特徴とする。

【0014】このような製造方法により、球状黒鉛を得ることができるが、本発明はこのような方法に限定するものではない。

【0015】

【発明の実施の形態】（正極の作製）先ず、正極活物質としての LiCoO_2 粉末（平均粒径： $5\mu\text{m}$ ）と、導電剤としての人造黒鉛粉末とを、重量比で9：1の割合で混合して正極合剤を作製した。次に、この正極合剤と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンが5重量%溶解されたN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液とを、固形分重量比が95：5となるように混合してスラリーを調製した後、このスラリーを正極芯体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布した（厚みは各面 $100\mu\text{m}$ である）。その後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、 150°C で2時間真空乾燥させて、正極（活物質の充填密度： 3.0 g/cc ）を作製した。

（負極の作製）先ず、リン片状の天然黒鉛〔 $\text{Cu-K}\alpha$ 線源を用いた粉末X線回折法による（002）面と（110）面とのピーク強度比（ $I_{(002)} / I_{(110)}$ ）（以下、ピーク強度比と略する）が500、 L_c 値： 780 \AA 、 $d_{(002)}$ 値： 3.358 \AA 、平均粒径： $40\mu\text{m}$ 〕をカウンタージェットミルに500g装填し、空気圧 4 kg/cm^2 、噴出ノズル径 5 mm に設定して、カウンタージェットミルを20分間運転することにより、ピーク強度比が500の球状黒鉛〔 L_c 値： 780 \AA 、 $d_{(002)}$ 値： 3.358 \AA 、平均粒径： $20\mu\text{m}$ 〕を作製した。

【0016】次に、上記球状黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム（SBR）のディスパージョン（固形分：48%）とを水に分散させ、更に、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース（CMC）を添加して、スラリーを調製した。尚、上記球状黒鉛と、SBRと、CMCとの混合割合は、負極乾燥後の重量比が、球状黒鉛：SBR：CMC=100：3：2となるように混合した。この後、上記スラリーを負極芯体としての銅箔（厚み： $8\mu\text{m}$ ）の両面にドクターブレード法により

塗布した（厚みは各面 $100\mu\text{m}$ である）。しかる後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、 110°C で2時間真空乾燥させて、負極（活物質の充填密度： 1.5 g/cc ）を作製した。

（電解液の調製）電解液としては、EC（エチレンカーボネート）とDEC（ジエチルカーボネート）とが体積比で50：50の割合で混合された混合溶媒に、 LiPF_6 が1M（モル/リットル）の割合で溶解された非水電解液を用いた。

（電池の作製）上記正極と負極とをポリプロピレン製の微多孔膜から成るセパレータを介して巻回して発電要素を作製した後、この発電要素を有底筒状の外装缶内に挿入した。最後に、上記電解液を外装缶内に注入した後、封口板を外装缶の開口部に取り付けることにより、円筒形の電池（AAサイズ、理論容量： 600 mA ）を作製した。

【0017】尚、上記発明の実施の形態では出発材料としての黒鉛として天然黒鉛を用いたが、これに限定されるものではなく、人造黒鉛を用いることも可能である。

【0018】また、正極材料としては上記 LiCoO_2 に限定されるものではなく、その他のリチウム含有金属複合酸化物（金属として、 Co 、 Mn 、 Ni 、 V 、 Nb から選択される少なくとも1種を用いる）等を用いることが可能である。

【0019】更に、電解液の溶媒としては上記のものに限らず、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル1,3-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体、或いは2成分及び3成分混合物であっても良い。

【0020】加えて、電解液の溶質としては上記のものに限らず、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 等であっても良い。

【0021】また、結着剤としては、上記のものに限定するものではなく、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、或いは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸を使用することもできる。

【0022】

【実施例】(第1実施例)

〔実施例1〕実施例1としては、上記発明の実施の形態に示す方法と同様の方法にて作製した電池を用いた。

【0023】このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

〔実施例2〜4〕負極活物質の充填密度を、各々1.4 g/cc、1.8 g/cc、1.9 g/ccとする他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

【0024】このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池A2〜A4と称する。

〔実施例5〜8〕ピーク強度比を300とする他は、各々上記実施例1〜実施例4と同様にして電池を作製した。

【0025】このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池A11〜A14と称する。

〔実施例5〜8〕ピーク強度比を1000とする他は、各々上記実施例1〜実施例4と同様にして電池を作製した。

【0026】このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池A21〜A24と称する。

*〔比較例1〜4〕ピーク強度比を1500とする他は、各々上記実施例1〜実施例4と同様にして電池を作製した。

【0027】このようにして作製した電池を、以下、それぞれ比較電池X1〜X4と称する。

〔比較例5〜8〕ピーク強度比を2000とする他は、各々上記実施例1〜実施例4と同様にして電池を作製した。

【0028】このようにして作製した電池を、以下、それぞれ比較電池X11〜X14と称する。

〔実験〕本発明電池A1〜A4、A11〜A14、A21〜A24及び比較電池X1〜X4、X11〜X14における負極を用いて、負極の密着強度を調べたので、その結果を表1に示す。尚、負極の密着強度の測定方法は、1 cm²の両面テープを各負極に貼り付け、負極平面に対して垂直方向に引き上げるときの荷重を調べることにより行い、また、表1においては、負極活物質の充填密度が1.4 g/ccでピーク強度比が300のときの荷重を100%として示している。

【0029】

* 【表1】

ピーク強度比	電池の種類	負極活物質の充填密度	負極の密着強度
300	本発明電池A12	1.4 g/cc	100
	本発明電池A11	1.5 g/cc	100
	本発明電池A13	1.8 g/cc	100
	本発明電池A14	1.9 g/cc	90
500	本発明電池A2	1.4 g/cc	100
	本発明電池A1	1.5 g/cc	100
	本発明電池A3	1.8 g/cc	100
	本発明電池A4	1.9 g/cc	90
1000	本発明電池A22	1.4 g/cc	99
	本発明電池A21	1.5 g/cc	98
	本発明電池A23	1.8 g/cc	97
	本発明電池A24	1.9 g/cc	87
1500	比較電池X2	1.4 g/cc	80
	比較電池X1	1.5 g/cc	70
	比較電池X3	1.8 g/cc	68
	比較電池X4	1.9 g/cc	58
2000	比較電池X12	1.4 g/cc	70
	比較電池X11	1.5 g/cc	60
	比較電池X13	1.8 g/cc	58
	比較電池X14	1.9 g/cc	48

【0030】上記表1から明らかなように、本発明電池A1〜A4、A11〜A14、A21〜A24は比較電池X1〜X4、X11〜X14に比べて、負極の密着強

※度が大きくなっていることが認められる。したがって、負極の密着強度という面からは、ピーク強度比が1000以下の球状黒鉛を負極活物質として用いることが望ま

しいことがわかる。

【0031】また、本発明電池A1～A3、A11～A13、A21～A23は、本発明電池A4、A14、A24に比べて、負極の密着強度が更に大きくなっていることが認められる。その一方、上記表1には示していないが、負極活物質の充填密度が1.5g/cc未満になると、単位体積当たりの負極容量が低下することが認められた。したがって、負極の密着強度を更に向上させつつ、負極容量の低下を防止するには、ピーク強度比が1000以下の球状黒鉛を負極活物質として用い、しかも負極活物質の充填密度を1.5g/cc～1.8g/ccに規制することが望ましいことがわかる。

【0032】(第2実施例)

〔実施例1～6〕下記表2に示すように、負極芯体である銅箔の厚みと負極活物質の充填密度とを変化させる他は、上記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。尚、各負極の厚みは、上記第1実施例の実施例1*

*に示す負極と同じである。

【0033】このようにして作製した電池を、以下、それぞれ本発明電池B1～B6と称する。

〔実験〕前記第1実施例に示す本発明電池A1及び上記本発明電池B1～B6の負荷特性を調べたので、その結果を表2に示す。尚、負荷特性は、下記の条件で充放電を行い、電流1C(600mA)での放電容量(温度:25℃)に対する電流2C(1200mA)での放電容量(温度:25℃)の割合〔電流1Cでの放電容量/電流2Cでの放電容量×100(%)〕で示される。

【0034】充電条件:電流1Cで電池電圧が4.1Vになるまで充電した後、4.1Vの定電圧充電で電流が10mA低下するまで充電。

【0035】放電条件:電流1C又は2Cで電池電圧が2.75Vになるまで放電。

【0036】

【表2】

電池の種類	銅箔の厚み	負極活物質の充填密度	負荷特性
本発明電池B1	3μm	1.4g/cc	負極作製できず
本発明電池B2	5μm	1.5g/cc	100
本発明電池A1	8μm	1.5g/cc	100
本発明電池B3	10μm	1.5g/cc	100
本発明電池B4	12μm	1.6g/cc	90
本発明電池B5	15μm	1.7g/cc	65
本発明電池B6	20μm	1.8g/cc	50

【0037】上記表2から明らかなように、負極芯体である銅箔の厚みが10μmを超える本発明電池B4～B6では、負極活物質の充填密度を大きくする必要があるため、負荷特性が低下し、また銅箔の厚みが5μm未満の本発明電池B1では、負極芯体が薄すぎて負極が破断するという問題がある。これに対して、本発明電池A1、B2、B3では負極が破断するという問題はなく、しかも負荷特性に優れる。

【0038】したがって、負極の破断を防止しつつ負荷※

※特性の向上を図るには、負極芯体である銅箔の厚みを5～10μmに規制するのが望ましい。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、負極活物質の充填密度を上げるべく極板をローラープレスによって圧延した場合であっても、ベイスル面同士が滑るのを抑制することにより、黒鉛同士或いは黒鉛と芯体との密着性が低下するのを抑えて、電池の歩留りを向上させることができるといった優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE01 HH03
5H029 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 CJ01 CJ23 DJ07 DJ11
EJ01 HJ04 HJ08 HJ13
5H050 AA19 BA17 CA07 CA08 CA09
CB08 DA03 DA07 FA17 GA05
HA04 HA13

PAT-NO: JP02001283844A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001283844 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
PUBN-DATE: October 12, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOJI, YOSHIHIRO	N/A
TAKAHASHI, YASUFUMI	N/A
TAKAHASHI, MASATOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SANYO ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000090036
APPL-DATE: March 29, 2000

INT-CL (IPC): H01M004/58 , H01M004/02 ,
H01M004/64 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery which can improve yield of a battery by restraining degradation of adhesion between graphites themselves or a graphite and a core body

through restraint of sliding of basal faces, even when electrode plates are milled by a roller press for upgrading filling density of a negative active material.

SOLUTION: With a nonaqueous electrolyte battery provided with a negative electrode with a negative active material layer formed with a negative active material, as a main constituent, made of graphite (of L_c value of 150\AA ; or more, and $d(002)$ value of less than 3.38\AA ;) on the surface of a negative electrode core body made of copper foil, a positive electrode equipped with a positive active material layer which can store and release lithium, and a nonaqueous electrolyte, the above graphite is regulated to have a peak intensity ratio ($I(002)/I(110)$) of (002) face to (110) face by powder X-ray diffraction method using a $\text{Cu-K}\alpha$ line source at 1,000 or less.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO